

Open-celled rigid foams based on isocyanate

Patent Number: ☐ US5880168

Publication date: 1999-03-09

Inventor(s): ROTERMUND UDO (DE); BIEDERMANN ANJA (DE); HEINZ MARION (DE); WIEGMANN WERNER (DE); REICHELT MICHAEL (DE)

Applicant(s):: BASF AG (DE)

Requested Patent: ☐ DE19742013

Application Number: US19980159924 19980924

Priority Number (s): DE19971042013 19970924


IPC Classification: C08G18/34

EC Classification: C08G18/48A8, C08G18/66C2, C08G18/66P6, C08J9/14B, C08J9/14P

Equivalents: CA2245009, CN1217347, ☐ EP0905159, ☐ JP11158244

Abstract

In a process for producing open-celled rigid foams by reacting a) polyisocyanates with b) compounds containing hydrogen atoms which are reactive toward isocyanates, in the presence of c) water, d) if desired, organic compounds acting as physical blowing agents, e) catalysts, auxiliaries and/or additives, the compounds containing reactive hydrogen atoms used are

substances having the structure I:  I where m is 0-15 n is 0-1 o is 0-15 p is 0-1 q is 0-15 r is 0-1 s is 0-15 t is 0-1 u is 0-10 v is 0-15 x is 1-5 y is 1-4 or mixtures of 1-3 where r+n NOTEQUAL 0 z is 0-3 zi is 0.1-3 R1 is an aliphatic structure without OH groups based on the structure of polyhydric alcohols, preferably ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, 1,2-propylene glycol and dipropylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, 1,3-butanediol, trimethylolpropane, trimethylolethane, glycerol, pentaerythritol, where these substances can also be used in the esterification as any mixture among one another and R1 can therefore also be a mixture of the corresponding structures, R2 is the radical of a polycarboxylic acid without COOH groups, eg. adipic acid, terephthalic acid, o-phthalic acid, R3 is an alcohol radical like R1.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Die Erfindung betrifft offenzellige Hartschaumstoffe auf Isoocyanatbasis, die insbesondere als Kernmaterial in Vakuumisolationseinheiten geeignet sind. Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Hilfsstoffe zur Herstellung derartiger Hartschaumstoffe sowie die unter Verwendung dieser offenzelligen Polyurethanhartschaumstoffe hergestellten Vakuumisolationseinheiten.

Die Herstellung von Hartschaumstoffen auf Isocyanatbasis als Wärmeisolationmaterial ist seit langem bekannt. Wichtigste Ausgangsstoffe sind hierbei multifunktionelle Isocyanate. Als chemische Strukturen, die aus diesen Polyisocyanaten entstehen, können hierbei Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyisocyanate und weitere Isocyanataddukte wie Allophanate, Biurete, Carbodiimide, Oxazolidone, Polyimide, Polyamide u. a. vorliegen. Dabei wird die Art dieser Strukturen durch die Reaktionspartner der Isocyanate, die Katalyse und die Reaktionsbedingungen gesteuert. Die größte technische Bedeutung haben hierbei die Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis, die durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolen hergestellt werden. Die Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen wird beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band VII. Polyurethane, herausgegeben von G. Oertel, Carl-Hanser-Verlag München, Wien, 1993, beschrieben.

Die üblichen Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis besitzen überwiegend geschlossene Zellen, in denen sich Zellgase mit niedriger Wärmeleitfähigkeit befinden. In der Vergangenheit wurden dafür vorwiegend Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) eingesetzt, beispielsweise Trichlorfluormethan, zumeist als R 11 bezeichnet. Die Bezeichnung R 11 soll im weiteren Text allgemein für Fluorchlorkohlenwasserstoffe verwendet werden.

Diese FCKW besitzen jedoch ein hohes Ozonschädigungspotential (ODP) und ein hohes Treibhauspotential (GWP). In den letzten Jahren wurden die FCKW daher durch Produkte mit einem ODP von Null und einem sehr niedrigen GWP abgelöst. Von den Treibmitteln, die nach der Reaktion im Schaum als Zellgas verbleiben und die ein ODP von Null und ein GWP von nahe Null haben, besitzen Kohlenwasserstoffe die größte Bedeutung. Diese Stoffe führen jedoch zu einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit der Schaumstoffe.

Aus dem Stand der Technik ist eine Reihe von Möglichkeiten zur Absenkung der Wärmeleitfähigkeit bekannt.

So wird in WO 95/15356 ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen beschrieben, der geschlossene, sehr kleine Zellen aufweisend und zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit IR-Absorber, insbesondere Ruß, enthält. Nachteilig an der Verwendung derartiger Feststoffe als IR-Absorber ist insbesondere, daß sie die Verarbeitung der Polyol- und der Isocyanatkomponente zum Polyurethan beeinträchtigen, beispielsweise durch Absetzen oder durch das Verstopfen von Filtern.

In GB-A-2 286 134 wird vorgeschlagen, Polyurethan-Hartschaumstoff mit IR-absorbierenden Zwischenschichten zu versehen. Das Einlegen der Schichten erfordert jedoch erhöhten Aufwand, und das bei der Wärmeisolierung mittels Polyurethanen übliche einfache Ausfüllen von Hohlräumen ist nach diesem Verfahren nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit diesen Nachteil zu beheben, liegt darin, die Zellen des Schaumstoffes zu evakuieren und damit die Treibgase zu entfernen. Diese Möglichkeit wird beispielsweise erwähnt im R. De Vos, D. Dosbotham und J. Dechaght, 1994, SPI "Polyurethanes World Congress", Boston, W. Wachter, A. Christfreund, D. Randall, N. W. Keane, 1996, SPI "Polyurethanes Expo '96", Las Vegas. Die Wirkung von Vakuum in Verbindung mit feinporigen Strukturen als stark wärmedämmend ist allgemein bekannt und ist auch theoretisch umfassend behandelt worden, beispielsweise im VDI-Wärmeatlas, 6. Auflage, 1991, KF 1-KF 19 "Superisolationen". Aus dieser Theorie geht hervor, daß die Strukturen möglichst feinporig sein müssen, damit die Anforderungen an das Vakuum möglichst gering sind.

In WO 95/00580 werden mikrozelluläre offenzellige Polyurethane beansprucht, die insbesondere als Kern für Vakuumisolationselemente eingesetzt werden. Die dort beschriebenen Stoffe werden in Lösung beziehungsweise durch Ausflocken eines NCO-terminierten Prepolymers in Wasser hergestellt. Diese Herstellungsweise bedeutet gegenüber der herkömmlichen Verschäumung einen erheblich höheren technischen Aufwand.

DE-A-44 39 328 beschreibt Vakuumpaneele mit einem Kern aus Polyurethan-Flocken, die mit einem Bindemittel verpreßt wurden. Nachteilig hierbei ist der erhöhte Aufwand zur Herstellung der Formkörper und deren hohe Dichte von zumeist über 100 kg/m³.

US-A-5 478 867 beschreibt die Herstellung von Vakuum-Paneele, die als Kern Polyharnstoff-Xerogele enthalten. Die Herstellung dieser Xerogele ist jedoch sehr zeitraubend und kostenaufwendig.

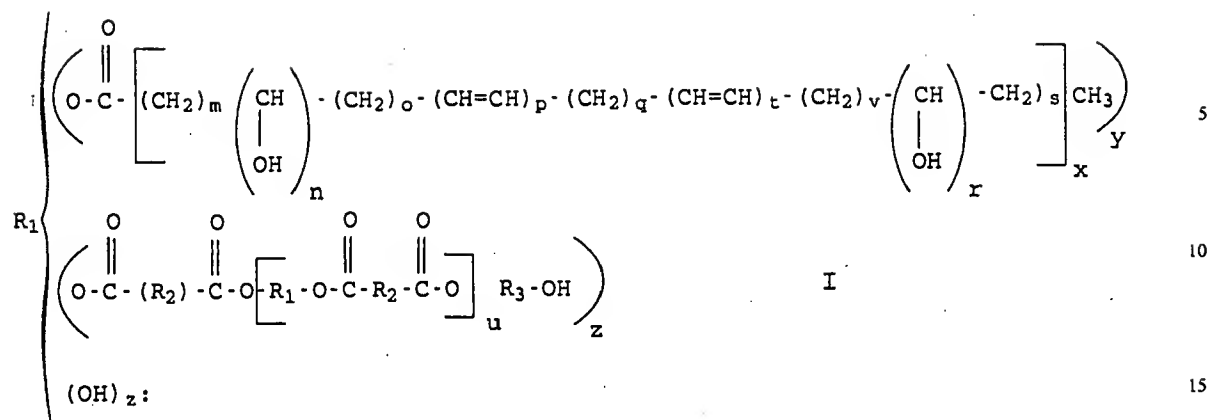
In EP-A-662 494 werden offenzellige Polyurethanhartschäume für den Einsatz in Vakuum-Paneele beschrieben, die als Zellöffner mit Isocyanat reaktive Harnstoffverbindungen enthalten. Diese Harnstoffderivate bewirken jedoch um eine unzureichende Zellöffnung, so daß diese Schäume nur bedingt für Vakuum-Paneele geeignet sind.

EP-A-188 806 beschreibt Polyurethan-Hartschaumstoffe für Vakuum-Paneele, die unter Verwendung von pulverförmigen Carboxylaten zweiwertiger Metalle hergestellt wurden. Der Einsatz dieser Feststoffe in den flüssigen Polyurethan-Aufbaukomponenten führt jedoch zu den oben geschilderten Problemen bei der Verarbeitung.

US-4 444 821 beschreibt Vakuum-Paneele, die als Kern Glasfasern enthalten. EP-A-434 225 und US-A-4 726 974 beschreiben Vakuum-Paneele mit Silica-Füllstoff. Auch bei diesen Varianten kommen die Vorteile der Anwendung von Polyurethanen nicht zum Tragen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zu Grunde, offenzellige, feinzellige Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis bereitzustellen, die als Kernmaterial für Vakuumpaneele geeignet sind.

Die Aufgabe konnte gelöst werden durch die Umsetzung von Polyisocyanaten mit reaktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen der allgemeinen Formel I



mit m von 0-15

n von 0-1

o von 0-15

p von 0-1

q von 0-15

r von 0-1

s von 0-15

t von 0-1

u von 0-10

v von 0-15

x von 1-5

y von 1-4 bzw. Mischungen zwischen 1-3 mit r+n ≠ 0

z von 0-3

z₁ von 0,1-3.

R₁ eine aliphatische Struktur ohne OH-Gruppen, basierend auf der Struktur mehrwertiger Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol und Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,3-Butandiol, Trimethylolpropan, Trimethylethanol, Glycerin, Pentaerythrit, wobei diese Stoffe auch in beliebigen Gemischen untereinander beim Verestern eingesetzt werden können und R₁ damit auch ein Gemisch der entsprechenden Strukturen bedeuten kann.

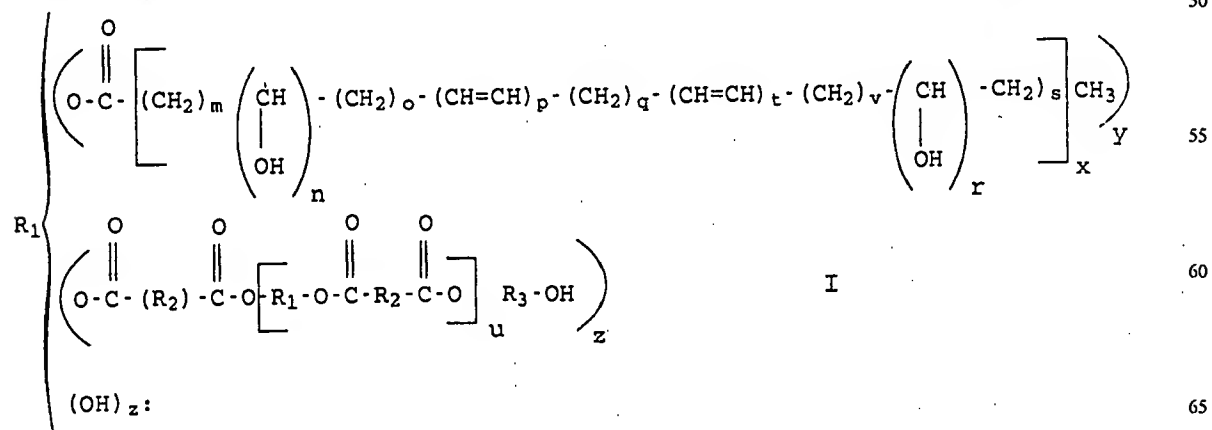
R₂ den Rest einer Polycarbonsäure ohne COOH-Gruppen, z. B. Adipinsäure, Terephthalsäure, o-Phthalsäure.

R₃ einen Alkoholrest wie R₁,
bedeuten.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Hartschaumstoffen auf Isocyanatbasis, geeignet für den Einsatz als Kernmaterial von Vakuum-Isolationseinheiten durch Umsetzung von

- Polyisocyanaten mit
- gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen in Gegenwart von
- Wasser,
- gegebenenfalls als physikalische Blähmittel wirkende organische Verbindungen dadurch gekennzeichnet, daß
- Katalysatoren, Hilfs- und Zusatzstoffe

als reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen Stoffe mit folgender Struktur eingesetzt werden:



mit m von 0-15

- n von 0-1
 o von 0-15
 p von 0-1
 q von 0-15
 5 r von 0-1
 s von 0-15
 t von 0-1
 u von 0-10
 v von 0-15
 10 x von 1-5
 y von 1-4 bzw. Mischungen zwischen 1-3 mit $r+n \neq 0$
 z von 0-3
 z_i von 0,1-3.

R_1 eine aliphatische Struktur ohne OH-Gruppen, basierend auf der Struktur mehrwertiger Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol und Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,3-Butandiol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Glycerin, Pentaerythrit, wobei diese Stoffe auch im beliebigen Gemisch untereinander beim Verestern eingesetzt werden können und R_1 damit auch ein Gemisch der entsprechenden Strukturen bedeuten kann.

R_2 den Rest einer Polycarbonsäure ohne COOH-Gruppen, z. B. Adipinsäure, Terephthalsäure, o-Phthalsäure.

20 R_3 einen Alkoholrest wie R_1 ,
 bedeuten.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach diesem Verfahren hergestellten offenzelligen, feinzelligen Hartschäumstoffe auf Isocyanatbasis sowie die daraus hergestellten Vakuum-Paneele.

Die erfindungsgemäß eingesetzten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen gemäß Formel I sind vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Veresterungsprodukte aus Fettsäuren und mehrfunktionellen Alkoholen. Hierbei können sowohl gesättigte als auch ungesättigte Säuren verwendet werden, wobei bevorzugt ungesättigte Verbindungen eingesetzt werden. Aufgrund der guten Verträglichkeit mit den übrigen Polyurethan-Aufbaukomponenten werden vorzugsweise Umsetzungsprodukte der Ricinolsäure und/oder des Rizinusöls und/oder der Tallölfettsäure mit mehrfunktionellen Alkoholen eingesetzt. Als mehrfunktionelle Alkohole werden insbesondere solche mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen verwendet. Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Butandiol. Die Hydroxylzahl der aktiven Wasserstoff aufweisenden Verbindungen gemäß Formel I ist vorzugsweise >160 mg KOH/g.

Die erfindungsgemäß verwendeten reaktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen werden insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 10-20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten b) bis c), eingesetzt.

Zu den übrigen Aufbaukomponenten ist im einzelnen folgendes zu sagen:

a) Als organische Polyisocyanate kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage. Besonders bevorzugt sind 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten ("Roh-MDI"), sowie Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten.

45 Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d. h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielshaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion- und/oder Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate. Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten Polyisocyanaten gemischt werden.

50 Besonders bewährt haben sich Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemische oder Roh-MDI mit einem Diphenylmethandiisocyanatisomerengehalt von 33 bis 55 Gew.-%.

b) Als Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, die gemeinsam mit den erfindungsgemäß verwendeten aktiven Wasserstoff aufweisenden Verbindungen gemäß Formel I eingesetzt werden können, kommen Verbindungen in Frage, die zwei oder mehrere reaktive Gruppen, ausgewählt aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen NH_2 -Gruppen und CH-aciden Gruppen, wie z. B. β -Diketo-Gruppen, im Molekül tragen.

60 Zweckmäßigerweise werden solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 400 bis 4000 verwendet. Bewährt haben sich z. B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 100 bis 850 und vorzugsweise 200 bis 600.

65 Geeignete Polyester-polyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Te-

rephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäureester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, Glycerin und Trimethylolpropan.

Zur Herstellung der Polyester-polyole können die organischen, z. B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen, Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u. a., in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C gegebenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert werden.

Zur Herstellung der Polyester-polyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert. Die erhaltenen Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von 300 bis 3000, vorzugsweise 350 bis 2000 und insbesondere 400 bis 600.

Insbesondere als Polyole verwendet werden jedoch Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalialkoholaten, wie z. B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. oder Bleicherde, als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt werden.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styrol-oxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin.

Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z. B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-ethanolamin, Dialkanolamine, wie z. B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie z. B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei-, dreiwertige und/oder höherwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -1,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, und Saccharose.

Die Polyether-polyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 2 bis 4 und Molekulargewichte von 300 bis 8000, vorzugsweise 400 bis 1500 und insbesondere 420 bis 1100 und geeignete Polyoxytetramethylen-glykole ein Molekulargewicht bis ungefähr 3500.

Als Polyether-polyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z. B. im Gewichtsverhältnis 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 70 : 30 bis 30 : 70, in zweckmäßigerweise den vorgenannten Polyether-polyolen analog den Angaben der deutschen Patentschriften 11 11 394, 12 22 669 (US 3 304 273, 3 383 351, 3 523 093), 11 52 536 (GB 10 40 452) und 11 52 537 (GB 987 618) hergestellt werden, sowie Polyether-polyoldispersionen, die als disperse Phase, üblicherweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, enthalten: z. B. Polyharnstoffe, Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin und die z. B. beschrieben werden in der EP-B-011 752 (US 4 304 708), US-A-4 374 209 und DE-A-32 31 497.

Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyester-polyolen sowie den hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyether-polyaminen gemischt werden.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z. B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxy-diphenyl-dimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen.

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können.

Zu den Polyesteramiden zählen z. B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate.

Geeignete Polyether-polyamine können aus den obengenannten Polyether-polyolen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielhaft genannt seien die Cyanoalkylierung von Polyoxalkylen-polyolen und anschließende Hydrierung des gebildeten Nitrils (US 3 267 050) oder die teilweise oder vollständige Aminierung von Polyoxalkylen-polyolen mit Aminen oder Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren (DE 12 15 373).

Die offenzelligen Polyurethan-Hartschäume können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften, z. B. der

Härte, kann sich jedoch der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise von 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Dirole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolverbindung (b), zum Einsatz.

c) Als Treibmittel wird vorzugsweise Wasser eingesetzt, welches durch die Reaktion mit den Isocyanatgruppe Kohlendioxid abspaltet. Der Wassergehalt beträgt insbesondere 0,1 bis 4, vorzugsweise 0,3 bis 3, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse aller wasserstoffaktiven Verbindungen. Ein zu hoher Wassergehalt kann zu einer erhöhten Sprödigkeit und Wärmeleitfähigkeit des Schaumes führen.

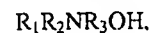
d) Zusätzlich zu Wasser können auch physikalisch wirkende Blähmittel d) eingesetzt werden. Insbesondere werden niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, niedere monofunktionelle Alkohole, Acetale oder auch teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe, sogenannte HFCKW, eingesetzt. Bevorzugt sind niedrigsiedende cyclische und acyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, die einzeln oder in beliebigen Mischungen miteinander eingesetzt werden können, insbesondere Pentane, wobei sowohl Gemische der Pentan-isomeren als auch die reinen Isomeren eingesetzt werden können. Die Menge der Kohlenwasserstoffe liegt bei 1 bis 30 Gew.-Teilen, vorzugsweise 16 bis 22 Gew.-Teile, insbesondere 6 bis 12 Gew.-Teile, bezogen auf das Gewicht aller wasserstoffaktiven Verbindungen.

Weiterhin ist es vorteilhaft, als Co-Treibmittel Perfluorverbindungen einzusetzen. Insbesondere verwendet werden Perfluoralkane, vorzugsweise n-Perfluorpentan, Perfluorhexan, n-Perfluorheptan, n-Perfluoroctan. Die Perfluorverbindungen können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Vorzugsweise erfolgt der Einsatz in einer Menge von 0,1 bis 6 Gewichtsteilen, bezogen auf die Summe der Komponenten b) bis e).

Da die Perfluorverbindungen in der Polyolkomponente unlöslich sind, werden sie zumeist in dieser Komponente emulgiert. Als Emulgatoren werden vorzugsweise (Meth)-acrylate eingesetzt, wobei insbesondere solche mit Fluor enthaltenden Seitenketten zur Anwendung kommen, beispielsweise fluorierte Alkylester.

c) Als Katalysatoren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe kommen insbesondere solche Verbindungen zur Anwendung, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen (b) mit den Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. Bevorzugt hierfür sind tertiäre Amine, Zinn- und Bismutverbindungen, Alkali- und Erdalkalicarboxylate, quaternäre Ammoniumsalze, s-Hydroxytriazine und Tris-(dialkylaminomethyl)-phenole.

Besonders bevorzugt sind tertiäre Aminoalkohole der allgemeinen Formel

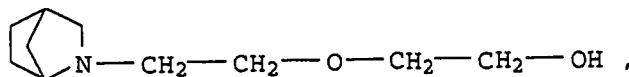


wobei R_1 und R_2 aliphatische oder cycloaliphatische Gruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder R_1 und R_2 zusammen einen einzigen cycloaliphatischen Ring mit 3 bis 15 Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom im Ring bilden und R_3 eine aliphatische Kette mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Die Kohlenstoffketten bzw. -Ringe von R_1 , R_2 und R_3 können auch Heteroatome, wie Schwefel oder insbesondere Sauerstoffatome in der Kette enthalten.

Vorzugsweise bilden R_1 und R_2 unter Einschluß des Stickstoffatoms eine Piperidin-, Pyrrolidin-, Imidazol-, Morpholinstruktur, ein Alkaloid vom Pyrrolidin-Piperidin-Typ oder eine bicyclische Verbindung, z. B. ein Azanorboman.

Beispielhaft sei genannt die Verbindung



wie sie von der Firma Air Products vertrieben wird.

Zur Herstellung von Isocyanatstrukturen im Schaumstoff benutzt man die dafür üblichen Katalysatoren wie Metallcarboxylate, beispielsweise Kaliumacetat, und andere Stoffe, wie sie beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Bd. VII, Polyurethane, 3. Auflage 1993, auf Seite 108, beschrieben sind.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile der Verbindungen b), c), d) und e).

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Flammschutzmittel, Füllstoffe und Hydrolyseschutzmittel.

Nähere Angaben über oben genannte und weitere Ausgangsstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von H. J. Saunders und K. C. Frisch, "High Polymers", Band XVI, Polyurethane Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964 oder dem Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1., 2. und 3. Auflage 1966, 1983 und 1993 zu entnehmen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis werden die Polyisocyanate mit den gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen und gegebenenfalls teilweise mit sich

selbst zur Reaktion gebracht. Dabei werden üblicherweise die Komponenten b) bis e) vor der Umsetzung zu der sogenannten Polyolkomponente vereinigt.

Die Vereinigung der Polyolkomponente mit dem Polyisocyanat kann im einfachsten Fall durch Rühren erfolgen. Es ist jedoch üblich, die Verschäumung maschinell durchzuführen. Dabei werden die Komponenten in Mischköpfen vereinigt und danach in eine Form eingebracht.

Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe weisen zumeist eine Offenzelligkeit von 50–100% auf. Ihre Dichte beträgt vorzugsweise 30 bis 100 kg/m³, insbesondere 50 bis 65 kg/m³. Die erfindungsgemäßen Schaumstoffe werden vorzugsweise zum Ausfüllen von Hohlräumen verwendet, die anschließend evakuiert werden, wie Wände und/oder Türen von Kühlschränken, Speichern, LKW-Aufbauten, Fernwärmrohrchen oder Sandwich-Elementen, insbesondere als Kernmaterial für Vakuum-Isolationseinheiten.

Dazu werden die Schaumstoffkerne mit einer Folie dicht umschlossen und danach evakuiert. Als Folie wird dabei vorzugsweise eine Mehrschichtfolie verwendet.

Der Verschluss der Folie erfolgt zumeist durch Verschweißen, wobei die Schweißnaht, ebenso wie die gesamte Folie, permeationsdicht verschlossen sein muß.

Der Druck innerhalb der Vakuumisolationselemente liegt zumeist zwischen 0,001 und 10 mbar. Um letzte Spuren von Gasen zu binden, ist es vorteilhaft, an sich bekannte Gettersubstanzen zu verwenden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Polyurethan-Hartschaumstoffe mit einer Offenzelligkeit von bis zu 100% herzustellen. Die aus dem erfindungsgemäß hergestellten Hartschaumstoffen gefertigten Vakuumisolationselemente besitzen gute mechanische Eigenschaften sowie eine gegenüber Produkten des Standes der Technik deutlich niedrigere Wärmeleitfähigkeit.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiele 1 bis 13

Verwendete Aufbaukomponente

Polyol 1:

Polyetherpolyol mit einer Hydroxylzahl von 470 mg KOH/g, einem Molekulargewicht von 470 und einer Funktionalität von 3,9, hergestellt durch Umsetzung von Ethylendiamin mit Propylenoxid.

Polyol 2:

Polyetherpolyol mit einer Hydroxylzahl von 490 mg KOH/g, einem Molekulargewicht von 490 und einer Funktionalität von 4,3, hergestellt durch Umsetzung einer Mischung von Saccharose, Glycerol und Wasser mit Propylenoxid.

Polyol 3:

Polyetherpolyol mit einer Hydroxylzahl von 555 mg KOH/g, einem Molekulargewicht von 1800 und einer Funktionalität von 3,0, hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit Propylenoxid.

Polyol 4:

Polyesterol aus Glycerol und Rizinusöl mit einer Hydroxylzahl von 500 mg KOH/g.

Polyol 5:

Polyesterol aus Monoethylenglykol und Tallölfettsäure mit einer Hydroxylzahl von 161 mg KOH/g.

Polyol 6:

Polyesterol aus Trimethylolpropan und Tallölfettsäure mit einer Hydroxylzahl von 293 mg KOH/g.

Polyol 7:

Polyesterol aus Glycerol und Tallölfettsäure mit einer Hydroxylzahl von 310 mg KOH/g.

Polyol 8:

Polyesterol aus Glycerol und Rizinusöl mit einer Hydroxylzahl von 357 mg KOH/g.

Polyol 9:

Polyesterol aus Adipinsäure/Phthalsäureanhydrid/Ölsäure/Trimethylolpropan mit einer Hydroxylzahl von 385 mg KOH/g und einem Molekulargewicht von 530.

Polyol 10:

Polyetherpolyol mit einer Hydroxylzahl von mg KOH/g, einem Molekulargewicht von 3980 und einer Funktionalität von 2,5, hergestellt durch Umsetzung von Glycerol und Ethylenoxid und Propylenoxid.

Polyol 11:

Polyetherpolyol mit einer Hydroxylzahl 400 mg KOH/g, einem Molekulargewicht von 420 und einer Funktionalität von 3,0, hergestellt durch Umsetzung von Glycerol mit Propylenoxid.

Lupranat M 20 A:

Gemisch aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.-%.

Lupranat M 50:

Gemisch aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanaten mit einem NCO-Gehalt von 31,0 Gew.-%.

Tegostab B8919:

Zellöffner (Firma Goldschmidt).

Ortegol 501:

Zellöffner (Firma Goldschmidt).

Tegostab B8863Z:

Schaumstabilisator (Firma Goldschmidt).

Tegostab B8870:

Schaumstabilisator (Firma Goldschmidt).

- Tegostab B8461:
 Schaumstabilisator (Firma Goldschmidt).
 Tegostab B8409:
 Schaumstabilisator (Firma Goldschmidt).
- 5 FC 430:
 fluorierter Alkylester (Firma 3 M Deutschland GmbH).
 Dabco AN 20:
 Katalysator (Firma Air Products).
 Lupragen N 301:
- 10 Katalysator (Firma BASF AG).
 Lupragen VP 9104:
 Katalysator (Firma BASF AG).
 UAX 6164:
 Zellöffner (Firma OSI).
- 15 Die in den Tabellen 1-4 angegebenen Polyol- und Isoeyanatkomponenten wurden vermischt und in offenen Formen von $400 \times 700 \times 90$ mm frei aufschäumen gelassen.
 Aus den Schaumstoffblöcken wurden Prüfkörper mit den Abmaßen $190/190/20$ mm ausgesägt, in eine gasdichte Folie verpackt und diese nach dem Evakuieren bis zu Enddrucken von 0,05 mbar verschweißt.
 In einem Gerät vom Typ "Hesto-Lambda-Control-A-50" wurde die Wärmeleitfähigkeit ermittelt.
- 20 Die Bestimmung der Offenzelligkeit erfolgte gemäß ASTM D 2856-87, Verfahren B.

Tabelle 1

Polyolkomponente	Beispiel 1 (V)	Beispiel 2	Beispiel 3
Polyol 1	20	20	20
Polyol 2	30	20	40
Polyol 3	50	50	30
Polyol 4		10	10
B8919	3	3	3
B8863Z	1	1	1
FC 430	1		1
Dabco AN 20	5	5	5
Wasser	0,5	2,3	0,5
Cyclopentan	7		7
Perfluorhexan	4		4

Polyolkomponente	Beispiel 1 (V)	Beispiel 2	Beispiel 3
Polyisocyanat-Komponente			
M 20 A	144	145	147
Dichte (g/l)	55,3	54,7	55,0
Offenzelligkeit (%)	83	100	100
WLF (mW/mK) bei 0,1 mbar	13	7,5	7,0

(V) = Vergleichsbeispiel.

Die angegebenen Mengen sind Gewichtsteile.

Tabelle 2

Polyolkomponente	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
Polyol 1	15	15	15	10
Polyol 2	17,5	22,5	20	10
Polyol 3	41	36	40	43
Polyol 7	5			14
Polyol 5			5	
Polyol 6				
B 8919	3	3	3	4,5
B 8863 Z	1	1	1	1,4
FC 430	1	1	1	
Dabco AN 20	5	5	5	2,8
Wasser	0,5	0,5	0,5	2,2
Cyclopentan	7	7	7	
Perfluorhexan	4	4	4	
Polyisocyanat-Komponente				
M 20 A	117	116	149	180
Dichte (g/l)	55	52	53	55
Offenzelligkeit (%)	95	71	73	96
WLF (mW/m*K)	7,5	14	13	6,9

Tabelle 3

Polyolkomponente	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11
Polyol 1	10	10	10	10
Polyol 2	10	10	10	10
Polyol 3	43	43	43	43
Polyol 8	12	12	12	12
Polyol 11	20	20	20	20
Ortego1 501		3,6	3,6	
B 8919	3,6			3,6
B 8870	1	0,8		1,4
B 8863 Z			1,4	
Dabco AN 20	3	3	3	3
Wasser	2,5	2,3	2,3	2,3
Polyisocyanat-Komponente				
M 20 A	190	190	190	190
Dichte (g/l)	59	58	59	60
Offenzelligkeit (%)	96	96	95	96
WLF (mW/m*K)	7,8	7,5	8,1	7,3

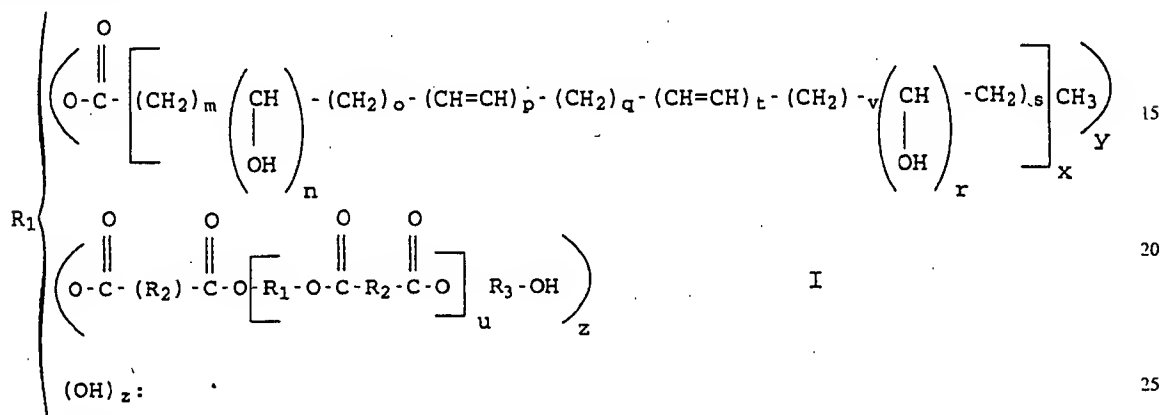
Tabelle 4

Polyolkomponente	Beispiel 12	Beispiel 13
Polyol 9	26	26
Polyol 10	32	32
Dipropylenglykol	17	17
B 8461	1,3	1,3
B 8409	1,3	1,3
B 8919	2	
UAX 6164		2
Wasser	0,4	0,4
Lupragen VP 9104	5,1	5,1
Lupragen N 301	0,3	0,3
Cyclopentan	18	18
Polyisocyanat-Komponente		
M 50 A	320	320
Dichte (g/l)	64	61
Offenzelligkeit (%)	95,6	92,4
WLF (mW/m*K)	6,9	8,1

1. Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Hartschaumstoffen durch Umsetzung von

- Polyisocyanaten mit
- gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen in Gegenwart von
- Wasser,
- gegebenenfalls als physikalische Blähmittel wirkende organische Verbindungen,
- Katalysatoren, Hilfs- und/oder Zusatzstoffen.

dadurch gekennzeichnet, daß als reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen Stoffe mit der Struktur I eingesetzt werden:



mit m von 0-15

n von 0-1

o von 0-15

p von 0-1

q von 0-15

r von 0-1

s von 0-15

t von 0-1

u von 0-10

v von 0-15

x von 1-5

y von 1-4 bzw. Mischungen zwischen 1-3 mit r+n ≠ 0

z von 0-3

z₁ von 0,1-3;

R₁ eine aliphatische Struktur ohne OH-Gruppen, basierend auf der Struktur mehrwertiger Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol und Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,3-Butandiol, Trimethylolpropan, Trimethylolcthan, Glycerin, Pentaerythrit, wobei diese Stoffe auch im beliebigen Gemisch untereinander beim Verestern eingesetzt werden können und R₁ damit auch ein Gemisch der entsprechenden Strukturen bedeuten kann;

R₂ den Rest einer Polycarbonsäure ohne COOH-Gruppen, z. B. Adipinsäure, Terephthalsäure, o-Phthalsäure; R₃ einen Alkoholrest wie R₁.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen mit der Struktur I Veresterungsprodukte aus Naturstoffen und nichtfunktionellen Alkoholen sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen mit der Struktur I 0,1-80 Gew.-% der gesamten mit Isocyanat reaktiven Verbindungen b) betragen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen mit der Struktur I 5-50 Gew.-% der gesamten mit Isocyanat reaktiven Verbindungen b) betragen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Wasserstoffatome enthaltenden Verbindungen mit der Struktur I 10-20 Gew.-% der gesamten mit Isocyanat reaktiven Verbindungen b) betragen.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen Gemische aus Verbindungen der Struktur I mit Polyolen der Funktionalität größer 1,5 und einer Hydroxylzahl von 10 mg KOH/g bis 600 mg KOH/g sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen Gemische aus Verbindungen der Struktur I und Umsetzungsprodukten aus Trimethylolpropan und Alkylperoxiden sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 10% der Isocyanatgruppen der Polyisocyanate a) zu Isocyanuratgruppen umgesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als physikalische Blähmittel Alkane eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als physikalische Blähmittel Perfluorverbindungen eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Perfluorverbindungen in einer Menge von 0.1 bis 6 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Komponenten b) bis c), eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als physikalische Blähmittelgemische aus Alkanen und Perfluorverbindungen eingesetzt werden.
13. Offenzellige Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
14. Verwendung der Schaumstoffe nach Anspruch 13 als Kernmaterial für Vakuum-Isolationselemente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65